Lane Medical Library

Ueber

Diphenylaminderivate

und

Azine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Leo Simson

aus Köln a. Rh.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Ueber

Diphenylaminderivate

und

Azine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde.

Vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Leo Simson

aus Köln a. Rh.

Basel

Reinhardt & Sohn, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/ueberdiphenylami0000leos

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

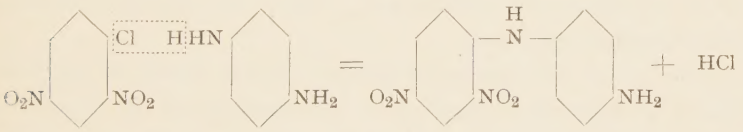
Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. *Piccard* für das an der Arbeit gezeigte rege Interesse, sowie Herrn Prof. *Nietzki* für die Anregung und den bewährten Rat, den er mir während meiner Studien stets zu teil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

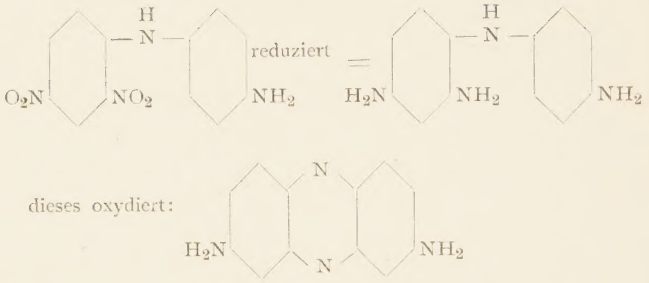
EINLEITUNG.

Die durch Versuche von Clemm[1]) und Willgerodt[2]) bekannt gewordene grosse Beweglichkeit des Chloratomes im Clemmschen Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) veranlasste Leymann,[3]) die Einwirkung dieses Körpers auf Diamine zu untersuchen. Analog dem dabei erhaltenen Dinitroamidodiphenylamin, sind seitdem die mannigfachsten Condensationen mit Aminen gemacht worden.

Nietzki und Ernst[4]) liessen auf verschiedene Diamine Dinitrochlorbenzol in molekularen Mengen einwirken, wodurch sie eine Reihe von Diphenylaminderivaten erhielten. Diese führten sie durch Reduktion in Derivate der Diphenylamine über, welche nichts anderes als Leukoverbindungen der dem Toluylenblau analogen Indamine sind. Durch Oxydation bilden sie diese und durch Erhitzen die entsprechenden Azine. Diese Reaktion geht nach folgendem Schema vor sich:



[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 3, 126.
[2]) » » » » » 9, 981, 1717. 10, 1689. 11, 601.
[3]) » » » » » 15, 1237.
[4]) » » » » » 23, 1852.



Analog dieser Bildung liess Haanen[1]) Dinitrochlorbenzol auf Amidosalicylsäure einwirken und gelangte so zu Diphenylaminderivaten der Oxycarbonsäure. Als er aus dem salzsauren Salze der Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure die freie Säure darstellen wollte, trat schon beim Eintragen der kleinsten Menge des Körpers in Sodalösung sofort Blaufärbung ein, die bald in rot umschlug; weil er eine Azinbildung vermutete, so versuchte er den Farbstoff durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung zu erhalten; da aber der gebildete Körper nicht krystallisiert erhalten werden konnte, so stellte er den Diamidodiphenylaminsalicylsäureäthylester dar und hoffte, auf diese Weise zu einem leichter löslichen Azin zu gelangen. Durch Oxydation mit Eisenchlorid und Weldonschlamm in saurer, mit Luft in alkalischer Lösung, entstand zwar jedesmal ein rotgefärbter Niederschlag, von welchem er aber wegen seiner Unlöslichkeit in den angewandten Lösungsmitteln kein gut charakterisiertes Produkt zur Analyse erhalten konnte.

Nietzki und Simon[2]) hatten als erste bei der Azindarstellung durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Weldonschlamm gute Resultate erhalten.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit verfolgte nun das nähere Studium dieser Methode in Anwendung auf die Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure und konnte hierbei eine glatte Bildung des von Haanen vermuteten Azins konstatiert werden.

[1]) Haanen. Inaug.-Dissert. Basel 1890.

[2]) Simon. Inaug.-Dissert. Basel 1894.

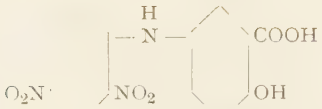
Ernst drückte in seiner Dissertation die Vermutung aus, dass zur Azinbildung das vorherige Entstehen des Indamins notwendig sei. In der theoretischen Schlussbetrachtung seiner Arbeit präzisiert Simon diese Ansicht in der folgenden Art:

»Aus Orthoamidodiphenylaminderivaten bilden sich immer Indamine und Azine, wenn die beiden Parastellen zum Bindestickstoff durch je eine Amidogruppe oder durch eine Amido- und eine Hydroxylgruppe besetzt sind. Ist jedoch nur eine der Stellen in entsprechender Weise besetzt, so können sich keine Indamine bilden, und Azine entstehen nur dann, wenn die zweite Orthostelle Hydroxyl, oder was sehr wahrscheinlich ist, den Ammoniakrest enthält, diese treten dann als Wasser resp. Ammoniak aus.«

Es scheint nun, dass im zweiten Teil meiner Dissertation diese Theorie der Azinbildung eine weitere Bestätigung erfährt und der Ringschluss nicht stattfinden kann, weil der Bindestickstoff im Benzoesaurekern der Diamidodiphenylaminmetacarbonsäure weder eine durch Wasser- oder Ammoniakrest besetzte Ortho- noch Parastellung hat.

Amidosalicylsäure und Dinitrochlorbenzol.

Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure.



Als Ausgangsmaterial für den ersten Teil der folgenden Arbeit diente die von Haanen beschriebene Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure. Um hiervon ein Acetylprodukt darzustellen, erhitzt man 30 gr der genannten Säure mit 15 gr Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig entwässertem Natriumacetat. Beim Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser fällt die acetylierte Säure in Form einer gelben Krystallmasse aus, welche durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bald rein erhalten werden kann und prachtig glanzende, citronengelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 186° bildet.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$C_{15}H_{11}O_8N_3 = 361.$

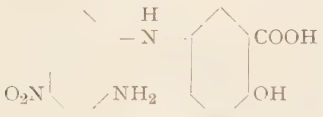
I. 0,1604 gr Substanz gaben
0,2908 gr Kohlensäure und
0,0482 gr Wasser.

II. 0,2122 gr Substanz gaben
22,2 ccm Stickstoff bei 20° und 750 mm Druck.

Theorie:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 49,86 %	49,44	— %
H = 3,05 »	3,34	— »
N = 11,63 »	—	12,08 »
O = 35,46 »	—	— »
100,00 %.		

Reduktionen der Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure.

A. Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure.



Die Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure lässt sich durch Schwefelammonium partiell reduzieren. Zur Reduktion leitet man bei Wasserbadtemperatur in die Lösung von 50 gr Nitrokörper in 750 ccm Alkohol, unter Zusatz von überschüssigem Ammoniak, Schwefelwasserstoff ein, bis dieser durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden kann, fällt alsdann mit Essigsäure, extrahiert den abfiltrierten Niederschlag mehrere Male mit mässig verdünnter, heisser Salzsäure, in welcher das partielle Reduktionsprodukt im Gegensatz zum Dinitrokörper löslich ist, worauf beim Erkalten sich die Nitramidosäure in feinen Nädelchen abscheidet. Nach wiederholter Krystallisation aus verdünnter Salzsäure wird der Körper in verdünntem Alkohol gelöst und durch wenige Tropfen Essigsäure analysenrein zur Ausscheidung gebracht.

Die Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure bildet schöne rote, gelbgrün schillernde Nädelchen, die sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. Von Wasser und Aether wird sie nicht aufgenommen, sie ist schwer löslich in kaltem, leicht dagegen in heissem Alkohol und verdünnter Kalilauge, in letzterer mit schön roter Farbe.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmte auf die Bruttoformel: $C_{13}H_{11}N_3O_5 = 289$.

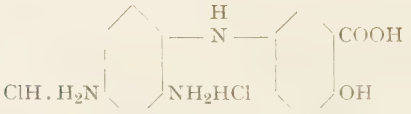
I. 0,1502 gr Substanz gaben
0,2970 gr Kohlensäure und
0,0571 gr Wasser.

II. 0,1548 gr Substanz gaben
19,4 ccm Stickstoff bei 19,4° und 736 mm Druck.

Theorie:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 53,98 %	53,93	— %
H = 3,81 »	4,22	— »
N = 14,53 »	—	14,25 »
O = 27,68 »	—	— »
100,00 %		

Die am Eingang angegebene Konstitutionsformel, wonach die in Orthostellung zum Brückenstickstoff befindliche Nitrogruppe reduziert worden ist, stützt sich auf die weiter unten beschriebene Bildung eines Azins und Azimids.

B. Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure.



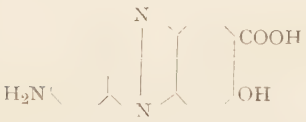
Bei der Reduktion der Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure mittels Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die salzsaure Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure, welche, wie bereits in der Ein

leitung angegeben, schon von Haanen erhalten und beschrieben worden ist. Derselbe versuchte den Körper zu oxydieren, erhielt aber keine sehr günstigen Resultate, was jedenfalls auf die dabei angewandten Methoden zurückzuführen ist.

Als ich Weldonschlamm auf den Diamidokörper in alkalischer Lösung reagieren liess, war, wie schon angedeutet, die Bildung des entsprechenden Azins zu konstatieren.

Oxydation der Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure.

Amidooxyphenazincarbonsäure.



Zur Oxydation der Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure bediente ich mich derselben Arbeitsweise, wie Simon, und verfuhr folgendermassen:

30 gr des salzsauren Reduktionsproduktes löste ich in 1300 ccm Wasser, machte diese Flüssigkeit mit Ammoniak stark alkalisch und versetzte sie auf einmal mit 25 gr Weldonschlamm. Der Kolbeninhalt färbt sich sofort gelbbraun, und nach zweistündigem, schwachen Sieden ist die Reaktion beendet. Es wird kochend filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit Essigsäure neutralisiert, worauf das Azin in braunroten Flocken ausfällt. Durch häufiges Krystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol wird es in feinen, bis centimeterlangen, roten Nadeln erhalten. Bei einer Temperatur von 280°

konnte noch kein Schmelzen der Substanz wahrgenommen werden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmte mit genügender Schärfe auf die Amidooxyphenazincarbonsäure:

I. 0,190 gr Substanz gaben
0,424 gr Kohlensäure und
0,073 gr Wasser.

II. 0,1908 gr Substanz gaben 28,5 ccm Stickstoff bei 19° und 733 mm Druck.

Theorie:	Gefunden:	
$C_{13}H_9N_3O_3 = 255$	I	II.
C = 61,18 %	60,86	— %
H = 3,53 »	4,27	— »
N = 16,47 »	—	16,92 »
O = 18,82 »	—	— »
100,00 %.		

Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure und Essigsäureanhydrid.

I. Monoacetylprodukt.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bilden sich je nach den Bedingungen zwei verschiedene Körper.

Werden 10 gr des partiellen Reduktionsproduktes bei Gegenwart von wenig entwässertem Natriumacetat mit 5 gr Essigsäureanhydrid versetzt, schnell zum Sieden erhitzt und rasch in Wasser gegossen, so fällt das Monoacetylprodukt aus, welches aber stets eine kleine Beimengung der unten beschriebenen Anhydrobase enthält. Letztere ist aber im Gegen-

satz zum Monoacetylprodukt in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und kann daher leicht eliminiert werden. Aus der alkoholischen Lösung wird das Monoacetylderivat wieder mit Wasser gefällt und dann aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wodurch es in orangefarbigen Nädelchen erhalten wird. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

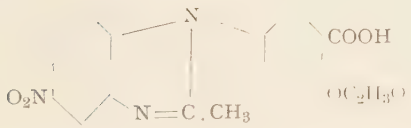
Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,214 gr Substanz gaben
0,4253 gr Kohlensäure und
0,0818 gr Wasser.

II. 0,197 gr Substanz gaben
21,6 ccm Stickstoff bei 18° und 744 mm Druck.

Theorie:	Gefunden:	
$C_{15}H_{13}N_3O_6 = 331$	I.	II.
C = 54,38 %	54,20	— %
H = 3,93 »	4,25	— »
N = 12,69 »	—	12,65 »
O = 29,00 »	—	— »
100,00 %.		

II. Anhydrobase.



Werden 10 gr der Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure mit dem gleichen Gewicht Essigsaureanhydrid unter Zusatz von entwassertem Natriumacetat langere Zeit in schwachem Sieden erhalten, so bildet sich das Diacetylderivat, welches aber sofort durch Wasserabspaltung in die Anhydrobase übergeht. Nach dem Fällen mit Wasser wird das Produkt durch

Krystallisation aus Eisessig schnell rein erhalten und bildet dann gelbgrüne Kryställchen.

Diese werden bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

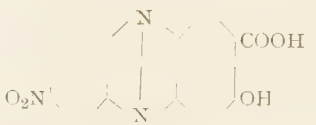
I. 0,2358 gr Substanz gaben
0,4946 gr Kohlensäure und
0,0824 gr Wasser.

II. 0,1793 gr Substanz gaben
20,2 ccm Stickstoff bei 20° und 732 mm Druck.

Theorie:	Gefunden:	
$C_{17}H_{13}N_3O_6 = 355$	I.	II.
C = 57,46 %	57,21	— %
H = 3,66 »	3,88	— »
N = 11,83 »	—	12,66 »
O = 27,05 »	—	— »
100,00 %.		

Oxydation der Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure.

Nitrooxyphenazincarbonsäure.



Bei der Oxydation der Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure bildet sich die Nitrooxyphenazincarbonsäure.

Zu deren Darstellung löst man die Nitrosäure in heissem Alkohol, säuert mit Salzsäure an und setzt dieser Lösung so-

lange Eisenchlorid zu, bis auf weiteren Zusatz des Fällungsmittels kein Niederschlag mehr entsteht.

Das gebildete Azin fällt sofort in braunen Flocken aus, diese werden abfiltriert und durch Kochen mit Alkohol zum grössten Teil gereinigt. Der Körper wird alsdann durch mehrfache Krystallisation aus Eisessig in dünnen, schön glänzenden, graubraunen Nädelchen erhalten, welche bei 216° schmelzen und sich in Alkalien mit intensiv roter Farbe lösen.

Die Analyse des bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Azins ergiebt folgende Werte:

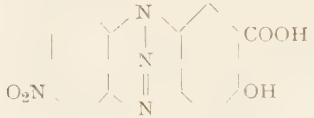
I. 0,2536 gr Substanz gaben
0,5054 gr Kohlensäure und
0,057 gr Wasser.

II. 0,275 gr Substanz gaben
37 ccm Stickstoff bei 16° und 726 mm Druck.

Theorie:	Gefunden:	
$C_{13}H_7O_5N_3 = 285$	I.	II.
C = 54,74 %	54,35	— %
H = 2,46 »	2,50	— »
N = 14,74 »	—	15,24 »
O = 28,07 »	—	— »
100,00 %.		

Salpetrige Säure und Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure.

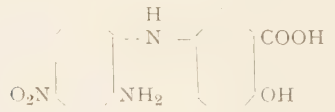
Nitroazimidodiphenylaminoxycarbonsäure.

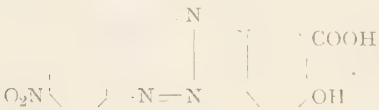


20 gr des partiellen Reduktionsproduktes werden mit möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gut angeschlämmt und unter Eiskühlung durch allmähliches Hinzufügen der berechneten Menge Natriumnitrit in das entsprechende Azimid übergeführt. Nach mehrstündigem Stehen des Gemisches ist die Reaktion beendet, und das rote Ausgangsmaterial alsdann zu dem farblosen Azimid geworden.

Um etwa noch vorhandene unveränderte Substanz zu entfernen, kocht man den abfiltrierten Niederschlag mit Alkohol, in welchem das Azimid äusserst schwierig löslich ist. Durch Krystallisieren aus Eisessig gelingt es bald, dieses in kleinen, gelblich weissen Kryställchen rein zu erhalten.

Schmelzpunkt 253°. Der Vorgang bei der Reaktion ist folgender:





Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,214 gr Substanz lieferten
0,407 gr Kohlensäure und
0,058 gr Wasser.

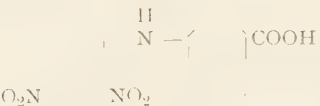
II. 0,204 gr Substanz gaben
33,4 ccm Stickstoff bei 17° und 734 mm Barometerstand.

Theorie:	Gefunden:	
$C_{13}H_8N_4O_5 = 300$	I.	II.
C = 52,00 %	51,87	— %
H = 2,67 »	3,01	— »
N = 18,67 »	—	18,68 »
O = 26,66 »	—	— »
100,00 %.		

Zur Reduktion der Nitroazimidodiphenylaminoxycarbonsäure trägt man die mit Alkohol gut angeschlämmte Substanz langsam in ein heisses Gemisch von Zinnchlorür, Salzsäure und metallischem Zinn ein. Nachdem alles aufgelöst ist, filtriert man heiss von dem unveränderten Zinn ab, engt auf dem Wasserbade stark ein und sättigt darauf die Flüssigkeit mit Salzsäuregas. Das beim Erkalten ausgefallene Zinndoppelsalz wird in Wasser gelöst und daraus das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrate kann man alsdann das zinnfreie Salz mit gasförmiger Salzsäure wieder ausfällen. Um es zu trocknen, wurde es einige Tage über Aetzkalk stehen gelassen, wobei es sich blau färbte und zum Teil in Wasser unlöslich wurde. Der Versuch, aus dem salzsauren Salze mit essigsaurem Natron die freie Base darzustellen, schlug fehl, ebenso die wiederholte Operation im Kohlensäurestrom. Es gelang zwar, die Base farblos auszufällen, aber schon bei der Filtration trat sofort wieder Blaufärbung ein, weshalb von der Analyse Abstand genommen wurde.

Meta-Amidobenzoësäure und Dinitrochlorbenzol.

Dinitrodiphenylamincarbonsäure.



Als Jourdan[1]) auf Anthranilsäure Dinitrochlorbenzol einwirken liess, bildeten sich Condensationsprodukte, welche bei der Reduktion Derivate der Acridinreihe lieferten.

Macht man die Condensation dagegen wie im zweiten Teil dieser Arbeit mit Meta-Amidobenzoësäure, so bildet sich die Dinitrodiphenylamincarbonsäure, welche bei der partiellen Reduktion eine Nitramidodiphenylamincarbonsäure mit der Amidogruppe in Orthostellung zum Bindestickstoff liefert, überhaupt scheint bei diesen partiellen Reduktionen immer zunächst die Nitrogruppe in Orthostellung zum Brückenstickstoff reduziert zu werden.

Um zu der Dinitrodiphenylamincarbonsäure zu gelangen, wurde die Meta-Amidobenzoësäure mit Dinitrochlorbenzol combiniert. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Meta-Nitrobenzoësäure dargestellt. Beim Nitrieren von Benzoësäure entstehen die drei Isomeren, deren Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Wasser geschieht. Die Metaverbindung wurde isoliert und durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in den Amidokörper übergeführt. Das Verfahren dabei war folgendes:

[1]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 18, 1444

Die Nitrosäure wurde durch Ammoniak in Lösung gebracht und auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten behandelt. Alsdann wurde mit ganz verdünnter Salzsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und die Lösung zur Krystallisation stark eingedampft, wobei sich nach dem Erkalten das Chlorhydrat der Meta-Amidobenzoësäure ausscheidet.

Durch einmalige Krystallisation aus heissem Wasser wurde dasselbe rein erhalten.

Die Condensation mit Dinitrochlorbenzol geschah folgendermassen:

Die Lösung von 17 gr des reinen, salzsauren Salzes mit 24 gr essigsaurem Natron und 6 gr Kalihydrat wurde mit der Lösung von 20 gr Dinitrochlorbenzol in 170 gr Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; die Flüssigkeit färbte sich bald rotbraun, und schon während der Reaktion schied sich das Condensationsprodukt teilweise aus.

Nach zweistündigem Kochen konnte der Prozess als beendet betrachtet werden, und fiel der entstandene Körper nach dem Erkalten in schön goldgelben, glänzenden Blättchen aus. Später wurde die Methode in der Weise modificiert, dass zu der alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol die Amidobenzoësäure gegeben und nach und nach überschüssiges Ammoniak zugesetzt wurde.

Die Dinitrodiphenylamincarbonsäure ist in Alkohol ziemlich schwer, in Eisessig dagegen leicht löslich, aus dessen concentrierter Lösung sie beim Erkalten in citronengelben Kryställchen ausfällt.

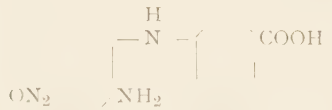
Reduktionen der Dinitrodiphenylamincarbonsäure.

A. Diamidodiphenylamincarbonsäure.

Zur Reduktion der Dinitrodiphenylamincarbonsäure, welche mit Vorsicht geleitet werden muss, da leicht durch stürmisch eintretende Reaktion der Kolbeninhalt zum Teil verloren gehen kann, übergiesst man metallisches Zinn und Zinnchlorür mit alkoholischer Salzsäure, erwärmt und trägt die in Alkohol fein verteilte Nitrosäure in kleinen Portionen ein, wartet aber mit jedem erneuten Zusatz, bis das Vorherige reduziert ist. Nach beendeter Reduktion filtriert man vom unveränderten Zinn ab, dampft das Filtrat stark ein und fällt alsdann das Zinndoppelsalz durch Einleiten von Salzsäuregas. Um das reine Chlorhydrat zu erhalten, entzinnt man mit Schwefelwasserstoff und fällt das stark eingeengte Filtrat wieder mit concentrierter Salzsäure. Die salzsaure Diamidodiphenylamincarbonsäure scheidet sich in Form von prachtvoll seidenglänzenden, weissen Kryställchen aus, welche an der Luft eine ganz schwach violette Färbung annehmen.

Aus diesem Chlorhydrat wurde durch verschiedene Oxydation sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung versucht, die Amidophenazincarbonsäure analog der früher beschriebenen Amidooxyphenazincarbonsäure darzustellen, was aber misslang und auf die in der Einleitung angeführten Gründe zurückzuführen ist.

B. Nitramidodiphenylamincarbonsäure.



Zur partiellen Reduktion der Dinitrodiphenylamincarbonsäure wird die alkoholische Lösung von 25 gr der Nitrosäure nach und nach mit einer Lösung von 100 gr Schwefelnatrium

in Wasser versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich augenblicklich dunkelrot: man führt dadurch, dass man rasch zum Sieden erhitzt, die Reaktion zu Ende, und kann alsdann das Reduktionsprodukt mit Essigsäure ausgefällt werden. Dieses scheidet sich, mit Schwefel gemengt, aus und wird von demselben durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure getrennt. Aus der resultierenden Lösung des gelben Chlorhydrates wird die freie Base durch Neutralisation abgeschieden. Sie fällt alsdann in carminroten Flocken aus, welche durch Lösen in Eisessig und Verdünnen mit Wasser krystallinisch erhalten werden. Der Körper bildet schliesslich schön bronzeglänzende, dunkelrote Kryställchen, welche bei 247° schmelzen. Seinem Doppelcharakter entsprechend, löst sich das Reduktionsprodukt sowohl in Säuren, als auch in Alkalien, in diesen mit roter Farbe. Das salzsaure Salz, welches gelb gefärbt ist, wird schon durch Wasser dissociiert. Wie bei dem entsprechenden Körper des ersten Teiles dieser Arbeit muss auch bei diesem partiellen Reduktionsprodukte die Orthonitrogruppe als reduziert betrachtet werden, denn auch dieser Körper bildet mit salpetriger Säure ein Azimid.

Die Resultate der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz waren folgende:

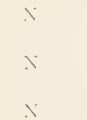
I. 0,2422 gr Substanz gaben
0,5056 gr Kohlensäure und
0,0928 gr Wasser.

II. 0,1966 gr Substanz gaben
26,8 ccm Stickstoff bei 18° und 731 mm Druck.

Theorie:	Gefunden:	
$C_{13}H_{11}N_3O_4 = 273$	I.	II.
C = 57,14 %	56,94	— %
H = 4,03 »	4,25	— »
N = 15,38 »	—	15,45 »
O = 23,45 »	—	— »
100,00 %.		

Salpetrige Säure und Nitramidodiphenylamincarbonsäure.

Nitroazimidodiphenylamincarbonsäure.



30 gr des partiellen Reduktionsproduktes schlämmt man mit möglichst wenig Wasser gut an, macht mit concentrierter Salzsäure stark sauer und versetzt alsdann nach und nach mit der gleichen Menge Natriumnitrit, welches in wenig Wasser gelöst ist. Sofort tritt Reaktion ein, und ist dieselbe bei häufigem Umschütteln nach einer Stunde beendet, was man aus der vollständigen Entfärbung des vorher roten Niederschlages erkennt. Das neue Produkt ist in kochendem Alkohol, Eisessig und Essigäther löslich, und können diese Lösungsmittel zur Reinigung des Körpers Verwendung finden.

Das zur Analyse bestimmte Material wurde dadurch erhalten, dass das Azimid in siedendem Eisessig gelöst und dem heissen Filtrat so viel Wasser zugesetzt wird, bis eben ein Niederschlag entsteht, welcher sich beim Aufkochen wieder löst. Beim Erkalten wird alsdann die reine Nitroazimidodiphenylamincarbonsäure in weissen Kryställchen mit schwach gelbem Flächenschimmer erhalten, welche sich in heisser, verdünnter Kalilauge lösen; hierbei bildet sich das Kalisalz der Säure, welches in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen nur äusserst schwer löslich ist

Die freie Säure schmilzt bei 248° und lässt sich bei 100° bis zum konstanten Gewicht trocknen.

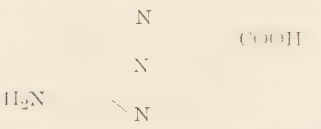
I. 0,2304 gr Substanz gaben
0,4620 gr Kohlensäure und
0,0622 gr Wasser.

II. 0,1708 gr Substanz gaben
29,6 ccm Stickstoff bei 18° und 733 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_8N_4O_4 = 284$	I.	II.
C = 54,93 %	54,64	— %
H = 2,82 »	3,00	— »
N = 19,71 »	—	19,70 »
O = 22,54 »	—	— »
100,00 %.		

Reduktion der Nitroazimidodiphenylamincarbonsäure.

Amidoazimidodiphenylamincarbonsäure.



30 gr Nitroazimidodiphenylamincarbonsäure werden in eine heisse Lösung von 110 gr Zinnchlorür in 120 gr Salzsäure (spec. Gew. 1,16), die mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt ist und metallisches Zinn enthält, langsam eingetragen.

Die Lösung und Reduction der Nitroazimidodiphenylamincarbonsäure geht ziemlich leicht von statten. Ist alles eingetragen, so erhitzt man noch kurze Zeit, und filtriert dann kochend von dem Zinn ab, worauf beim Abkühlen sich das salzsaure Salz vollständig und ganz zinnfrei abscheidet.

Das aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisierte, reine salzsaure Salz verliert beim Trocknen bei 100° einen Teil seiner Salzsäure, weshalb man es in möglichst wenig Ammoniak löst und mit Essigsäure alsdann wieder zur Abscheidung bringt. Die in kleinen weissen Kryställchen erhaltene freie Base wird mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Bei der Analyse wurden folgende Werte erhalten:

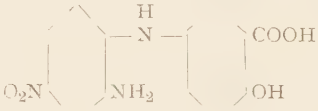
I. 0,1684 gr Substanz gaben
0,3788 gr Kohlensäure und
0,0614 gr Wasser.

II. 0,2150 gr Substanz gaben
42 ccm Stickstoff bei 18° und 739 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{10}N_4O_2 = 254$	I.	II.
C = 61,42 %	61,35	— %
H = 3,94 »	4,05	— »
N = 22,05 »	—	22,38 »
O = 12,59 »	—	— »
100,00 %.		

Zusammenstellung der Resultate.

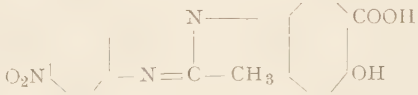
1. Durch partielle Reduktion der Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure entsteht die Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure:



2. Die Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure wird durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylprodukt verwandelt.

3. Bei kurzem Behandeln von Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid entsteht das Monoacetylprodukt.

4. Bei längerem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylprodukt, welches aber sofort eine Anhydrobase bildet.



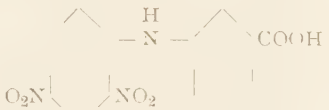
5. Durch Oxydation der Diamidodiphenylaminoxycarbonsäure mit Weldonschlamm in alkalischer Lösung entsteht die Amidooxyphenazincarbonsäure

6. Bei der Oxydation mit Eisenchlorid entsteht aus der Nitramidodiphenylaminoxycarbonsäure die Nitrooxyphenazincarbonsäure.

7. Durch salpetrige Säure entsteht aus dem partiellen Reduktionsprodukt die Nitroazimidodiphenylamincarbonsäure:

8. Durch Reduktion dieses Amides entsteht jedenfalls die Amidoazimidodiphenylamincarbonsäure. Sowohl das salzsaure Salz als auch die freie Base färben sich an der Luft dunkelblau.

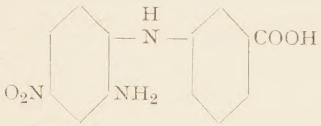
9. Metaamidobenzoësäure mit Dinitrochlorbenzol, in molekularen Mengen zusammengebracht, lässt sich zu Dinitrodiphenylamincarbonsäure kondensieren.



10. Durch Reduktion der Dinitrodiphenylamincarbonsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das salzsaure Salz des entsprechenden Diamidokörpers, das sich an der Luft ein wenig blau färbt.

11. Durch Oxydation sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung konnte hieraus kein Azin erhalten werden.

12. Mit Schwefelnatrium kann die Dinitrodiphenylamincarbonsäure partiell reduziert werden.



13. Das salzsaure Salz zeigt eine gelbe, die freie Base eine rote Färbung. Das salzsaure Salz erleidet schon durch Wasser Dissociation.

14. Durch salpetrige Säure entsteht aus der Nitramidodiphenylamincarbonsäure die Nitroazimidodiphenylamincarbonsäure.

15. Beim Kochen mit Kalilauge bildet sich hieraus ein im kalten Wasser unlösliches, in heissem dagegen lösliches Kalisalz.

16. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure resultiert aus der Nitroazimidodiphenylamincarbonsäure das salzsaure Salz der Amidoazimidodiphenylamincarbonsäure, welches beim Trocknen auf 100 ° einen Teil seiner Salzsäure verliert.